

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

李文翔

LI MAN CHEUNG

INGÉNIEUR-CHIMISTE E.C.I.L.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU RÉTÈNE

Thèse soutenue

le 1^{er} Décembre 1928 devant la Commission d'Examen

MM. RICHARD . . . *Président*
DUPONT . . .
BOURGUEL . . . *Examineurs.*



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU & MANVILLE

6 - Rue Sainte-Eugénie - 6

1928

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

李文翔

LI MAN CHEUNG

INGÉNIEUR-CHIMISTE E.C.I.L.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU RÉTÈNE

Thèse soutenue

le 10 Décembre 1928 devant la Commission d'Examen

MM. RICHARD... *Président*

DUPONT... }
BOURGUEL. } *Examineurs.*



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU & MANVILLE

6 — Rue Sainte-Eugénie — 6

1928

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen COUSIN . . . Calcul infinitésimal et Analyse
supérieure.

Doyens honoraires
GAYON.
PADÉ. Recteur de l'Académie de Dijon.
PICART. Astronomie approfondie.
FALLOT.

Professeurs honoraires
BÉNARD.
VÈZES.

Professeurs
SAUVAGEAU. Botanique.
VIGOUROUX. Chimie industrielle.
DEVAUX Physiologie végétale.
GUINCHANT.. Physique générale.
PICART. Astronomie.
RICHARD. . . . Chimie organique.
CHAINE. Anatomie comparée et Embryo-
génie.
FOCH. Physique expérimentale.
DUPONT Chimie minérale
BOUNHIOL . . . Zoologie et Physiologie animale.
Trousset. . . . Mécanique rationnelle.
MERCIER. . . . Physique P. C. N.
DAGUIN Géologie et Minéralogie.

Professeur sans chaire
BOURGUEL . . . Chimie générale.

Maître de conférences
FEYTAUD Zoologie.
GENEVOIS . . . Chimie physiologique appliquée.

Secrétaire BEAUDUN.



A Mes Parents

A MON MAITRE, MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DUPONT

Directeur technique de l'Institut du Pin

Hommage de ma respectueuse
reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

Membre de l'Institut

Prix Nobel

Directeur de l'École de Chimie Industrielle de Lyon

A MES PROFESSEURS

A L'ASSOCIATION UNIVERSITAIRE FRANCO-CHINOISE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR J. LÉPINE

*Doyen de la Faculté de Médecine de Lyon
Président de l'Association Universitaire Franco Chinoise*

A MONSIEUR LE LIEUTENANT-COLONEL FAVRE

Directeur de l'Institut Franco-Chinois

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. COURANT

Secrétaire de l'Association Universitaire Frano-Chinoise

INTRODUCTION

Jusqu'à ces dernières années, l'état peu avancé de nos connaissances sur la nature chimique de la colophane avait limité son usage à quelques applications de ses propriétés exclusivement physiques, par exemple les applications directes de son état vitreux pour la confection des peintures et des vernis. Au fur et à mesure que l'étude chimique de ce corps avance, ses utilisations augmentent. Ainsi les applications des résinates de métaux lourds (Zn, Ca, etc.) par leur dureté, et les résinates de glycérine par leur neutralité peuvent être utilisés dans l'industrie des peintures et vernis. De même, certains résinates (Pb, Co, Mn, etc.) trouvent une application comme siccatifs; d'autres, ceux de Bi, Co, Fe, Ur, etc., pour les lustres céramiques. Enfin, les résinates alcalins solubles entrent dans certains savons spéciaux et sont aussi utilisés fréquemment pour l'encollage du papier. A côté de ces applications utilisant les propriétés de ces sels métalliques, on peut encore citer les usages de l'huile de résine (provenant de la distillation sèche de la résine) comme lubrifiant et comme succédané de certaines huiles.

Quoique les applications que nous venons d'indiquer marquent déjà un progrès sensible dans l'utilisation industrielle de la résine, on ne s'est pas en-

core adressé à des applications purement chimiques de celle-ci.

Or, d'après les recherches récentes, on sait que la colophane est constituée par un mélange d'acides résiniques isomères en $C^{20}H^{30}O^2$ qui, sous l'action des agents isomérisants (les acides forts ou la chaleur) se transforment (sauf l'acide dextropimarique) en un acide bien défini : l'acide abiétique. La parenté de cet acide avec la série phénanthrénique a été établie avec certitude; il est donc possible d'espérer des résultats féconds dans la recherche de nouvelles matières colorantes dérivant de la colophane, matière première que la nature offre abondamment.

C'est en nous inspirant de ces considérations que nous avons entrepris l'étude du rétène (le descendant aromatique le plus proche de l'acide abiétique) et de ses dérivés. En effet, le rétène ou 1-méthyl-7-isopropylphénanthrène qui est un homologue supérieur du phénanthrène s'obtient par action du soufre sur la colophane ou sur l'huile de résine. On peut obtenir, à partir de cet hydrocarbure (comme de tous les carbures aromatiques) par des réactions bien connues, de nombreux dérivés susceptibles de trouver une application intéressante dans l'industrie des matières colorantes.

Le travail suivant, effectué dans les laboratoires des résines de l'Institut du Pin à la Faculté des Sciences de Bordeaux, comprend trois parties :

1^{re} partie. — Partie bibliographique.

2^e partie. — Etude de la préparation du rétène à partir de la colophane et de l'huile de résine.

3^e partie. — Etude de dérivés du rétène.

Avant d'entreprendre cet exposé, je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. le Professeur Dupont, pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans ses laboratoires. Qu'il veuille bien accepter ici mes sincères remerciements.

Je tiens aussi à assurer de ma vive gratitude l'Institut franco-chinois de Lyon, organe central des échanges intellectuels des deux pays, pour l'aide morale et matérielle qu'il m'a donnée durant mes études en France.

PREMIERE PARTIE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

1. — ORIGINE DU RETENE.

L'hydrocarbure $C^{18}H^{18}$ connu sous le nom de « rétène » a été découvert en 1837 par Fikentscher et Trommsdorff (1) et signalé pour la première fois par Knauss (2) en 1858 dans le goudron provenant de la distillation du bois riche en résine. D'après Knauss, le rétène distille avec l'huile lourde de goudron et se sépare par refroidissement en écailles ayant l'aspect de la paraffine. Simultanément, Fritzche (3), à Pétersbourg, l'a trouvé aussi dans le goudron de bois de fluidité moyenne.

Il se trouve également à l'état naturel, accompagné de la fichtelite dans des troncs pourris de pins contenus dans les couches de tourbes (Fichtelgebirge Bayern) (4), dans les fossiles de pin sauvage près de Uznach et encore dans les fossiles de pin des tourbes marécageuses à Holtegaard (Danemark). Il a été aussi trouvé dans le goudron de pin maritime (5).

II. — METHODES DE PREPARATION.

Le rétène peut être obtenu par les deux groupes de méthodes suivantes :

A. — Extraction du rétène naturel.

B. — Par action des agents chimiques sur les corps possédant la structure réténique.

A. — Extraction du rétène déjà formé.

1) *A partir du goudron de bois.* — D'après Fritzche (Loc. cit.), le rétène se trouve surtout dans le goudron de bois de fluidité moyenne, qui en contient 8 à 10 %. Tandis que Ekstrand (6) l'obtient, vers la fin de distillation du goudron de bois mélangé avec une huile épaisse se solidifiant en masse granuleuse par refroidissement et qui est nommée « suif de goudron ».

Pour retirer le rétène, on opère de la façon suivante : le suif solide placé dans une poche en drap et pressé à basse température, donne un gâteau solide qui, débarrassé de l'huile par essorage et lavage par l'éther froid, est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant.

2) *A partir des huiles de résine.* — Par distillation sèche de la résine du *Pinus Palustris*, le rétène passe dans la fraction au-dessus de 250° mélangé avec l'huile de résine (7). Il se trouve également dans la distillation sèche de l'acide abiétique-sylvique (8).

3) *A partir du bois fossile* (loc.cit.). — On épuise le bois par l'alcool bouillant. La solution alcoolique est évaporée jusqu'à siccité et reprise par le sulfure de carbone, qui laisse une résine rouge acide. Le sulfure de carbone ayant été chassé par distillation, il reste du rétène impur. On le dissout à chaud dans la benzine en même temps que de l'acide picrique. Par refroidissement, il se sépare une combinaison de picrate double de rétène et de benzine en aiguilles jaunes. On les comprime et on les fait cristalliser dans l'alcool en ayant soin d'ajouter un excès d'acide picrique. Le picrate de rétène ainsi purifié a donné, après décomposition par l'ammoniaque, du rétène que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

B. — Par l'action des agents chimiques sur les corps possédant la structure réténique.

1) *Par action du soufre sur l'abiétène* (9). — La distillation de l'acide abiétique avec la poudre de fer fournit un hydrocarbure : l'abiétène (auquel on attribue aujourd'hui la formule $C^{19}H^{30}$) suivant la réaction :



Cet abiétène chauffé avec 1/2 de son poids de soufre jusqu'à 250°, puis distillé sous 27 m/m de pression, donne un distillat bouillant à 230-260°, qui se solidifie par refroidissement. Cristallisé dans l'alcool, il donne des cristaux fondant à 98-99°, dont l'identité avec le rétène laisse peu de doutes.

2) *Par action du soufre sur la colophane.* —

D'après Morris (10), la distillation de la colophane avec du soufre produit un hydrocarbure fondant à 84-85°. Il a émis des doutes sur l'identité de ce corps avec le rétène.

3) *Par action du soufre sur l'acide abiétique.* — D'après Vesterberg (11), en chauffant 50 gr. d'acide abiétique avec 25 gr. de soufre à 200°, et en faisant monter la température à 250° lorsque le dégagement gazeux a cessé. On obtient après distillation dans le vide de 20 mm., un distillat cristallin de point d'ébullition fixe 260-270° sous 20 mm. de vide. Cristallisé dans l'alcool bouillant, il donne 3 gr. 2 de rétène très pur. En tenant compte de la quantité laissée dans les eaux mères, le rendement total peut être évalué à environ 8 à 10 %.

La déshydrogénation de l'acide abiétique par le sélénium a été fait par O. Diels et A. Karstens. D'après ces auteurs, en chauffant 50 gr. d'acide abiétique avec 70 gr. de sélénium pulvérisé à 280-340° pendant 30 à 35 heures, on obtient 22 gr. de rétène (11 bis).

4) *Par action du soufre sur l'huile de résine.* — La relation intime entre l'huile de résine et le rétène a été signalée pour la première fois par Kelbe (12), qui a obtenu, par chauffage, des produits de la distillation de la colophane (c'est-à-dire l'huile de résine) avec du soufre à la température de 200° environ, un hydrocarbure fondant à 94-95°. Bien que Kelbe n'ait publié aucune analyse de cet hydrocarbure, il est vraisemblable qu'il s'agit ici du rétène.

La facilité avec laquelle le rétène peut être préparé à partir de l'huile de résine est d'ailleurs mise

en évidence par un brevet allemand (13). La méthode consiste à chauffer l'huile de résine avec 1/3 de son poids de soufre dans une cornue en fer jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré. Le résidu, soit par distillation, soit par extraction avec l'alcool, l'éther de pétrole ou d'autres solvants convenables, fournit du rétène brut que l'on purifie par cristallisation. Ce résultat a été confirmé par Tschirch et Studer (loc. cit.).

Plus récemment, Schultze (14) a fait réagir le soufre sur l'huile de résine saturée et raffinée (290 g. d'huile pour 105 g. de soufre) à la température de 180° jusqu'à cessation de dégagement de l'hydrogène sulfuré. Le produit obtenu est distillé sous un vide de 15 mm., on a obtenu trois portions :

Portion 1. — Une huile colorée en jaune foncé, avec fluorescence bleue passant à 183-217°, qui donne, après l'extraction, 13 gr. 1 de rétène.

Portion 2. — Un solide cristallisé par refroidissement passant à 218-227°, donnant après trois cristallisations dans l'alcool, du rétène fondant à 98,5-99°. Le rendement de cette portion n'a pas été indiqué.

Portion 3. — Un résidu noir qui, après extraction par l'alcool méthylique, donne 19 gr. de rétène.

L'auteur a signalé d'autre part qu'une partie du rétène formé pendant la réaction, se combine avec le soufre libre pour donner un dérivé sulfuré du rétène de formule $C^{18}H^{16}S$, qui donne avec un mélange d'acide sulfurique concentré et fumant, une réaction colorée bleu indigo intense. D'ailleurs,

il a montré que ce rétène sulfuré peut se produire par le chauffage du rétène avec du soufre à la température de 230-240°.

Conclusions.

D'après ce qui précède, on remarque que le rétène se trouve soit dans les bois fossiles, soit dans les goudrons de distillation de bois riche en résine et aussi en petite quantité dans les dernières fractions de la distillation de la colophane. Il est donc très probable que les acides résiniques des conifères sont les substances mères qui donnent naissance au rétène.

Cette formation semble pouvoir être attribuée à une réaction de déshydrogénation. Cette déshydrogénation se produirait naturellement dans les bois fossiles par suite des oxydations à température plus ou moins élevée, ou artificiellement par distillation de la résine (par suite d'une pyrogénéation partielle due à des surchauffes). Nous avons vu d'autre part que cette déshydrogénation peut être reproduite par un agent chimique (par exemple le soufre et le sélénium). En opérant dans des conditions particulières, on arrive ainsi à accroître le rendement en rétène.

III. — CONSTITUTION DU RETENE.

On admet aujourd'hui la formule suivante :



L'étude scientifique du rétène a été entreprise dès la découverte de Knauss, simultanément par Fehling (loc. cit.) et Fritzsche (loc. cit.) en 1858. Ces auteurs ont démontré que le rétène est un hydrocarbure et donne une combinaison cristalline avec l'acide picrique.

Deux ans plus tard, Fritzsche a réussi à établir la composition exacte du rétène et a remarqué que le poids moléculaire du rétène est trois fois plus grand que celui de la benzine (d'après une analyse sur le picrate double du rétène et de la benzine).

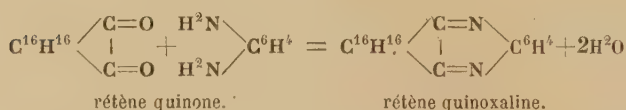
En 1866, Berthelot (15) avait signalé qu'en faisant passer le rétène avec l'hydrogène, dans un tube porté au rouge, on obtient de l'anthracène. Il en conclut que le rétène est un homologue de l'anthracène.

Le squelette fondamental vrai du rétène n'a été trouvé qu'après des recherches minutieuses de Bamberger et de Hooker (16) sur un produit d'oxydation du rétène. D'après ces deux auteurs :

1° L'oxydation du rétène par le bichromate de potassium en milieu acide fournit, non pas du

« dioxy-rétistène » qu'avait découvert Wahlforss (17) mais du rétène-quinone. Par réduction de celui-ci avec la poudre de zinc, on retrouve le rétène.

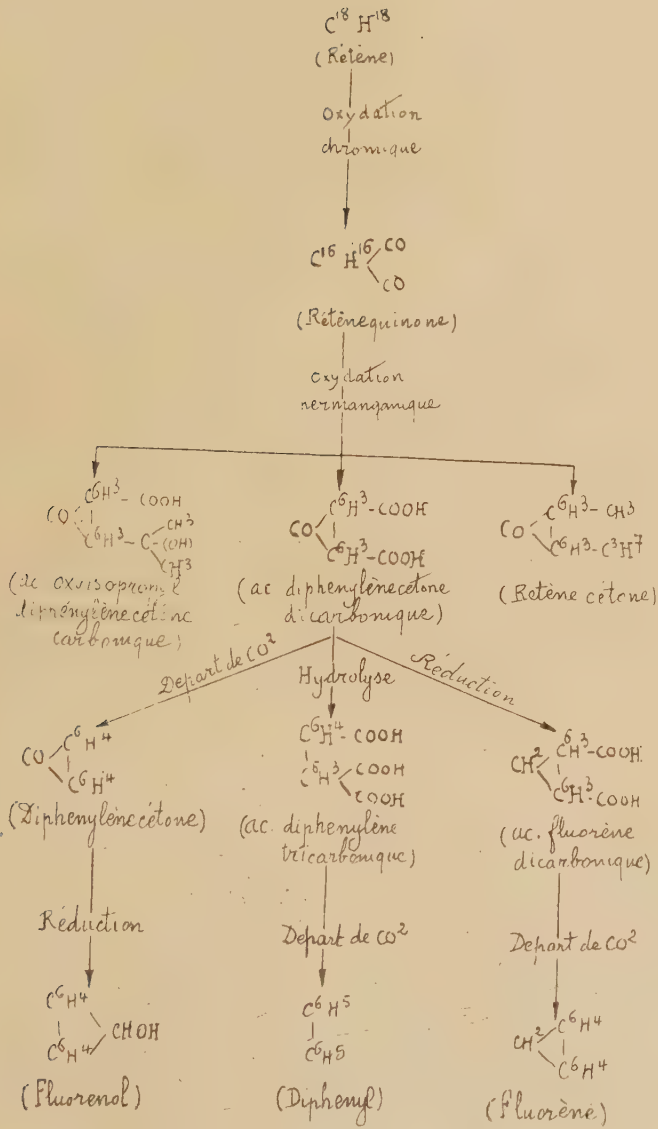
2° Les atomes d'oxygène introduits dans la molécule agissent comme fonction quinonique et sont en position α comparables à ceux du phénanthrène-quinone. Cette position est d'ailleurs mise en évidence par la réaction caractéristique de l' α -dicétone avec l'ortho-phénylène-diamine.



3° Toutes les réactions que produit la phénanthrène-quinone s'obtiennent aussi avec le rétène-quinone. Ainsi la formation de rétène-quinone, rétène-quinone-imide, rétène-quinone-oxime, rétène-quinoxaline, rétène-cétone, rétène-fluorène, etc., correspond à celle du phénanthrène-quinone, phénanthrène-quinone-imide, phénanthrène-quinone-oxime, phénanthrène-quinoxaline, diphenyl-cétone, fluorène, etc.

D'ailleurs, cette analogie se retrouve, non seulement pour la composition et le rapport générique des corps cités plus haut, mais aussi, dans beaucoup de cas, par exemple pour les propriétés physiques, telles que le point de fusion, du système cristallin, la coloration, la solubilité, etc.

4° Sous l'action des divers agents chimiques, le rétène quinone se transforme d'après le schéma suivant :

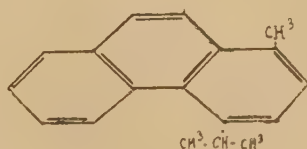


Ce tableau montre que la structure réténique est formée par un noyau phénanthrénique et qu'elle ne diffère de celle du phénanthrène que par des chaînes latérales.

La différence en carbone et en hydrogène, entre le rétène et le phénanthrène est (C^4H^8). L'étude de l'oxydation du rétène-quinone, avec le permanganate de potasse, en milieu alcalin, prouve la présence d'un groupe méthyle et d'un groupe isopropyle. En effet, le groupe méthyle est transformé en groupe $COOH$, tandis que le groupe isopropyle donne la forme alcoolique :

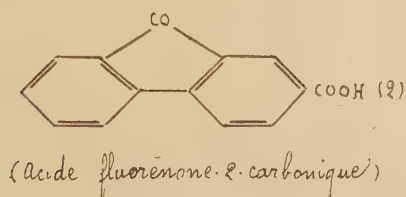


Il en résulte que le rétène peut être considéré comme un homologue supérieur du phénanthrène, le méthyl-isopropyl-phénanthrène. La formule du rétène serait vraisemblablement la suivante :

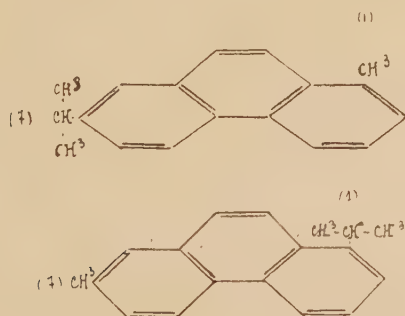


La position exacte des groupes méthyle et isopropyle a été fixée par les travaux de Fortner (18), P. Lux (19) et E. Bucher (20). En effet, Fortner avait signalé l'identité de l'acide fluorénone-2-carbonique, obtenu à partir de l'acide fluorène-carbo-

nique, avec l'acide obtenu à partir du rétène par Bamberger et Hooker.



Ceci montre que l'une des deux chaînes latérales du rétène se trouve en position « para » par rapport à la liaison diphenylique dans le noyau phénanthrénique. Par conséquent, les groupes méthyl et isopropyle ne peuvent pas se trouver en position « para » l'un par rapport à l'autre, comme l'indique la formule précédente. D'après Fortner, la formule du rétène serait le 1-méthyl-7-isopropyl-phénanthrène, ou le 1-isopropyl-7-méthyl-phénanthrène.

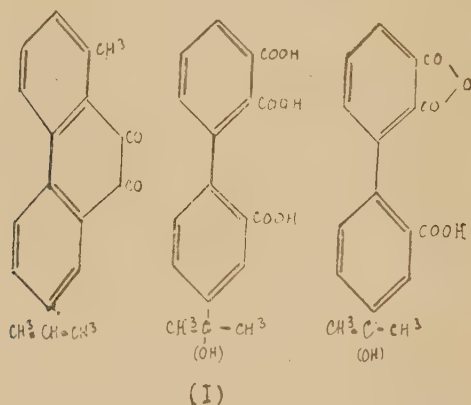


Plus tard, P. Lux, en étudiant les acides obtenus à partir du rétène fluorénone, par la fusion alcaline, confirme les résultats précédents.

Il restait encore à déterminer quelle est celle des

deux chaînes latérales qui se trouve en « para » ou en « méta », par rapport à la liaison diphénylique. Cette question a été résolue après les recherches de Bucher. D'après l'auteur, la formule du rétène (1-méthyl-7-isopropyl-phénanthrène) est démontrée par les faits suivants :

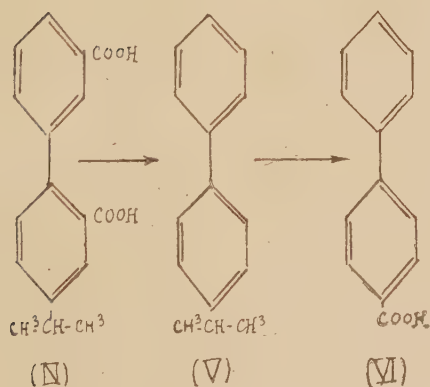
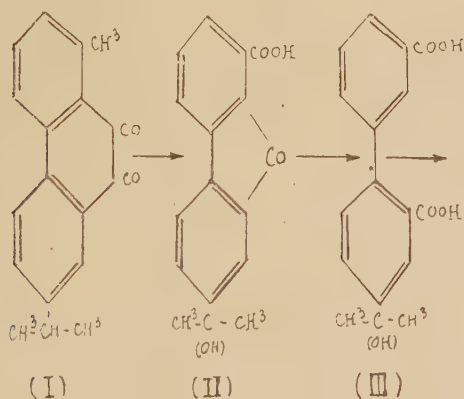
1° Le rétène-quinone, oxydé par le permanganate de potasse en présence de pyridine, donne un acide tribasique qui, par chauffage, passe facilement à l'état d'anhydride. Le poids moléculaire de cet acide correspond à celui de la formule I.



Comme le radical isopropyle est conservé, la formation d'anhydride démontre que le groupe méthyle (transformé en groupe carboxyle par oxydation) est en position ortho par rapport au groupe -CO-CO- du rétène-quinone.

2° L'acide 7-oxy-isopropyldiphénylène-cétone-1-carbonique (formule II), obtenu à partir du rétène-quinone, se dédouble par action de la potasse en

acide 7-oxyisopropyldiphénylène-dicarbonique (formule III) qui, par réduction à l'aide de HI et élimination des carboxyles, donne le p. isopropyl-diphényl (formule V). Ce dernier, oxydé par le permanganate de potasse, donne un acide qui est identique à l'acide p. diphényl-carbonique (formule VI), ce qui fixe la position du groupe isopropyle.



IV. — PROPRIETES PHYSIQUES.

1° *Aspect.* — Le rétène est un corps solide, incolore, inodore, sans saveur; il fond à $98^{\circ}5-99^{\circ}$ et bout à 390° (Berthelot), à la pression normale et à 135° dans le vide de 0 mm. Il commence à se sublimer au dessous de son point d'ébullition (Ekstrand). Il cristallise, soit en feuilles nacrées très brillantes (feuilles micacées), soit en houppes. Il a l'aspect de la paraffine lorsqu'il est fondu.

2° *Solubilité.* — L'éther de pétrole, le sulfure de carbone, la benzine, l'éther sulfurique, l'acide acétique, l'alcool, sont de bons solvants du rétène (surtout à chaud). Ainsi, 100 parties d'alcool dissolvent 69 parties de rétène à l'ébullition et 3 parties à froid (Ekstrand). L'acide acétique bouillant le dissout assez facilement en le laissant recristalliser en majeure partie par refroidissement. Il est complètement insoluble dans l'eau, mais il est un peu entraînable par la vapeur d'eau.

3° *Densité.* — La densité du rétène cristallisé, par rapport à l'eau, à 16° , est d'environ 1,13, tandis que celle du rétène fondu et solidifié par refroidissement est de 1,08 (Ekstrand. Loc. cit.).

4° *Pouvoir réfringent.* — Le pouvoir réfringent a été déterminé en solution benzénique par Chilesotti (21°), tandis que sa luminescence, sous l'influence des rayons cathodiques a été examinée par Pocchetti (22).

5° *Chaleur de combustion moléculaire.* — La chaleur de combustion moléculaire du rétène à volume constant est de 2323,6 cal. et à pression constante, de 2326,1 calories (23). Stohmann (24) a trouvé à volume constant 2305,2 calories et, à pression constante, 2307,8 cal.

V. — PROPRIETES CHIMIQUES.

D'après la constitution moléculaire du rétène, on remarque que les deux hydrogènes en position 9 et 10 sont particulièrement mobiles par suite de la présence des deux noyaux benzéniques. Il est donc évident, que ces deux hydrogènes ont des propriétés différentes de celles des hydrogènes de deux noyaux benzéniques, de sorte que les réactions chimiques (par exemple l'oxydation ou les réactions de substitution) se portent sur ces deux hydrogènes.

Le rétène est extrêmement résistant vis-à-vis de certains réactifs chimiques : ainsi, il n'est pas attaqué par les alcalis concentrés, ni par le permanganate de potasse, en milieu basique ou acide.

1° *Action de la lumière.* — Sous l'action de la lumière, le rétène brunit superficiellement. Cette coloration se produit même sous l'action de la lumière diffuse; elle a été observée sur un échantillon conservé dans un flacon fermé et resté plusieurs années dans un endroit clair du laboratoire. On constate que la partie au contact de la lumière dif-

fuse a complètement perdu son brillant nacré habituel.

2° *Action des halogènes.* — Avec le chlore, le rétène donne un monochlororétène $C^{18}H^{17}Cl$ non cristallisé (Ekstrand). Avec le brome, le rétène donne plusieurs dérivés :

a) Le dibromorétène $C^{18}H^{16}Br^2$ cristallisé en tablettes incolores fondant à 180° ;

b) Le tétrabromorétène $C^{18}H^{14}Br^{14}$ s'obtient en chauffant au bain marie le rétène avec un excès de brome; il cristallise en prismes incolores fondant à $210-212^\circ$;

c) Le tétrabromure de dibromorétène $C^{18}H^{16}Br^2Br^4$ s'obtient en chauffant, en tube scellé à 100° une molécule de rétène avec 5 molécules de brome. Il est amorphe et coloré en jaune.

Parmi ces trois dérivés bromés du rétène, c'est le tétrabromorétène qui est le mieux défini et le plus facilement préparé à l'état pur. (Ekstrand.)

3° *Réduction.* — Par hydrogénation du rétène, on obtient une série d'hydrures (25) dont la dihydrure est solide et cristallisé en lamelles blanches (P.F. = $64-65^\circ$) tandis que les autres hydrures tétra (26) hexa, octo, déca et dodéca (27) sont à l'état huileux. Tous ces hydrures ne donnent pas de combinaisons avec l'acide picrique. La fichtélite $C^{18}H^{32}$ naturelle peut être considérée comme le terme final de la réduction du rétène (28).

4° *Action des oxydants.* — L'acide chromique, en

milieu acétique, transforme le rétène en rétène-quinone. (Voir plus loin.)

5° *Action des acides minéraux.* — a) L'acide nitrique ordinaire attaque le rétène, lentement à froid, et rapidement à chaud en donnant des produits d'oxydation et de résinification. L'acide nitrique concentré et l'acide sulfonitrique conduisent également à la résinification. (Voir plus loin la nitration.)

b) L'acide sulfurique concentré transforme le rétène, à la température ordinaire en acide rétène disulfonique $C^{18}H^{16}(SO^3H)^2$, tandis que l'acide sulfurique fumant et au bain-marie fournit de l'acide rétène trisulfonique $C^{18}H^{15}(SO^3H)^3$. (Ekstrand. Loc. cit.)

6° *Composés d'addition.* — Avec l'acide picrique, il donne un picrate $[C^{18}H^{18}C^6H^2(OH)(NO^2)^3]$ cristallisé en aiguilles jaunes fondant à 127° . On obtient un picrate double de rétène et de benzine ($C^{18}H^{18}C^6H^2(OH)(NO^2)^3C^6H^6$) en faisant cristalliser le picrate de rétène dans la benzine.

Avec l'acide dinitro 3-5 para-oxy-benzoïque il donne un corps cristallisé en feuillets jaune clair fondant à $229-231^\circ$ (29).

7° *Réactions colorés.* — Le rétène donne une réaction colorée avec un nouvel oxyde de carbone $C^{12}O^9$ obtenu à partir de l'acide trimellique (30). Il donne aussi, avec la formaldéhyde, en présence de l'acide sulfurique concentré, une coloration bleu-verdâtre (31).

VI. — APPLICATIONS.

Jusqu'à présent, le rétène n'a pas trouvé d'utilisation industrielle à cause de son prix trop élevé. Cependant, la facilité avec laquelle le rétène se transforme en rétène-quinone, corps coloré en rouge possédant un chromophore quinonique fait qu'il a reçu quelques applications pour la préparation de matières colorantes, en condensant le rétène quinone avec divers acides arylphénylhydrazinosulfoniques (32).

DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

ETUDE DE LA PREPARATION DU RETENE A PARTIR DE LA COLOPHANE ET DE L'HUILE DE RESINE.

Nous avons vu précédemment que l'action du soufre sur la résine à haute température fournit un rendement médiocre en rétène. C'est en vue d'améliorer ce rendement que nous nous sommes proposés d'étudier de plus près cette action deshydrogénante et d'autre part de vérifier si l'action du soufre sur la colophane donnerait lieu également à du rétène.

Action du soufre sur la colophane :

Lorsqu'on chauffe le soufre avec la colophane, on observe que la colophane commence à ramollir vers 80-90° puis, peu à peu, le soufre fond et entre en dissolution dans la colophane. Lorsque la température

atteint 150-160°, il y a un fort dégagement de H^2S et de CH^3SH . La masse vire au rouge si on continue à chauffer. L'action du soufre semble donc divisée en deux phases différentes :

a) La fixation (ou une combinaison) du soufre dans la colophane qui se produit au-dessous de 160°;

b) La réaction d'oxydation qui se produit au-dessus de 160°.

I. — Fixation du soufre sur la colophane.

Pour suivre l'action du soufre sur la colophane, on chauffe la colophane avec une quantité variable de soufre (de 5 à 30 %) à des températures allant de 130 à 180° pendant un temps déterminé. Ensuite on détermine la quantité de soufre non fixé par la colophane en dissolvant la colophane sulfurée dans l'alcool.

Mode opératoire :

On pèse par exemple 95 gr. de colophane et 5 gr. de soufre, on les chauffe au bain de sable dans un ballon muni d'un thermomètre et d'un agitateur. On maintient à la température voulue pendant une demi-heure en agitant constamment. Lorsque l'opération est terminée, on coule la masse rougeâtre obtenue et on la laisse refroidir. Pour déterminer la quantité de soufre non fixé par la colophane, on prend un échantillon homogène de 10 gr. que l'on dissout dans 100 cm³ d'alcool à 95° à chaud; on laisse refroidir et on recueille le soufre non dissous sur

un filtre taré. On lave le filtre avec l'alcool bouillant pour enlever tout ce qui est soluble puis on le sèche dans le vide et on pèse. La diminution de poids du soufre représente la quantité de soufre fixé par la colophane. On tient compte dans cette détermination de la solubilité du soufre dans l'alcool à la température de l'expérience. Pour connaître la quantité de soufre dissout dans l'alcool, nous avons opéré dans des conditions semblables, c'est-à-dire en dissolvant 1 gr. et 2 gr. de soufre en poudre respectivement avec 9 gr. et 8 gr. de colophane dans 100 cm³ d'alcool à 95°. Nous avons trouvé que la solubilité du soufre dans 100 cm³ d'alcool est :

Poids du soufre ajouté	Poids de soufre après la dissolution	Poids de soufre dissous
1 gr.	0,862	0,138
2 gr.	1,873	0,127

La moyenne est 0 gr. 132 de soufre pour 100 cm³ d'alcool.

Il est à remarquer qu'en évaporant la solution alcoolique séparée de soufre non fixé, il reste une résine solide rouge transparente incristallisable dont la coloration est de plus en plus foncée lorsqu'elle contient une proportion de soufre plus élevée. Il est probable que le soufre se fixe sur les doubles liaisons que possède la colophane. Cette résine sulfurée possède une odeur particulière.

Voici les résultats obtenus en tenant compte de la solubilité du soufre dans 100 cm³ d'alcool :

TEMPERATURE de chauffage		130°		140°		150°		160°		170°		180°	
Poids de soufre	Poids de la colophane	Soufre non fixé	Soufre fixé	Soufre non fixé	Soufre fixé	Soufre non fixé	Soufre fixé	Soufre non fixé	Soufre fixé	Soufre non fixé	Soufre fixé	Soufre non fixé	Soufre fixé
grammes	grammes		0,4		0,10		0,0		0,0		0/0		0,11
5	95	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
10	90	6,55	3,8	6,52	3,9	5,19	5,3	3,83	6,8	3,9	6,8	1,89	9
15	85	10,75	5,3	10,04	5,8	9,51	6,5	8,74	7,8	8,76	7,8	6,57	9,9
20	80	16,41	4,5	15,07	6,2	14,05	7,4	13,64	8	13,32	8,3	11,94	10
30	70					24,38	8					23,36	9,5

Remarques :

Dans le cas de 5 gr. de soufre et 95 gr. de colophane, le produit final est complètement soluble dans l'alcool en ne laissant pas de soufre résiduel. Le chiffre de soufre fixé est calculé pour 100 gr. de colophane. Le chiffre de soufre non fixé est obtenu en ajoutant la solubilité du soufre au chiffre trouvé; il n'est pas déduit en pourcentage par rapport au poids de colophane.

Si l'on examine le produit obtenu, il a l'aspect de la colophane de couleur rougeâtre; il est soluble dans les solvants organiques. Par évaporation de sa solution, on obtient toujours une masse vitreuse rougeâtre non cristallisée.

Ces résultats nous montrent que :

1° La température favorise la fixation du soufre sur la colophane;

2° La quantité de soufre mise en contact avec la colophane augmente également le taux de soufre fixé;

3° Le taux du soufre fixé n'est pas constant.

Si nous comparons l'influence de la durée de chauffage dans l'action du soufre sur la colophane, nous trouvons les résultats suivants qui ont été obtenus en chauffant 15 gr. de soufre avec 85 gr. de colophane à 150° pendant un temps variable.

Durée de chauffage	Poids de soufre non fixé	Poids de soufre non fixé corrigé	Poids de soufre fixé	% de soufre fixé par rapport à la colophane
1 h	5,52	6,84	8,16	9,6 ⁰ / ₀
2 h	2,4	3,72	11,28	13,3 ⁰ / ₀
3 h	0,54	1,86	13,14	15,5 ⁰ / ₀

Ceci montre que la quantité de soufre fixée est fonction de la durée de chauffage.

Il est à remarquer que lorsqu'on chauffe le mélange soufre et colophane à une température supérieure à 160°, il commence à se dégager de H²S ce qui fait que les chiffres trouvés sont un peu faibles.
Conclusions :

Il est donc établi que la fixation du soufre sur la colophane donne des dérivés sulfurés de colophane mal définis, non cristallisés, dont la teneur en soufre varie avec la température, la durée de chauffage et la quantité du soufre mise en contact.

II. — Déshydrogénation de la colophane par le soufre.

Nous avons vu précédemment que la colophane chauffée à 150-160° avec le soufre, fournit des colophanes sulfurées mal définies. Si nous continuons à chauffer en élevant la température au-dessus de 160°, ces colophanes sulfurées formées deviennent instables et se décomposent en dégageant H²S et du mercaptan. On obtient donc des produits moins hydrogénés de la colophane. D'autre part, l'action des hautes températures élimine la fonction acide de la colophane de sorte que la réaction se produit suivant l'équation ci-dessous :



Le départ d'un groupement méthylique sous for-

me de mercaptan est dû probablement à l'un des deux groupement méthyliques de l'acide abiétique dont la position est incompatible avec la forme aromatique.

Cette réaction est utilisée pour connaître la structure fondamentale des acides résiniques et en particulier de l'acide abiétique.

Essai 1. — Préparation du rétène à partir du soufre et de la colophane.

A 70 gr. de colophane fondue dans un ballon de 500 cm³ muni d'un thermomètre et d'un tube de dégagement chauffé au bain de sable, on ajoute par petites portions 37 gr. de soufre (quantité théorique d'après l'équation précédente). A partir de 160°, le soufre agit sur la colophane en dégageant du H²S et du CH³SH. La réaction devient très violente quand la température atteint 200°. Si on ajoute le soufre d'un seul coup, la réaction est si violente que la masse déborde du ballon.

La colophane est d'abord rouge, puis, peu à peu, vire au rouge foncé. On maintient la température à 200° pendant toute la durée de la réaction et on élève à 250° lorsque tout le soufre est ajouté. La réaction est terminée quand le dégagement gazeux cesse. On obtient une masse solide rouge foncé que l'on distille sous un vide de 50 mm. environ. Il passe d'abord à 150° quelques gouttes d'huile jaune puis la majeure partie passe à 290°. On obtient ainsi 40 gr. de distillat huileux coloré en jaune rouge d'une odeur très désagréable qui se solidifie par refroidissement au bout de quelques jours. Au microscope, le distillat

se présente sous forme de cristaux en feuilles brillantes mélangés avec une grande quantité d'huile.

Pour extraire le rétène, on fait bouillir le produit obtenu avec 200 cm³ d'alcool. Le rétène se dissout facilement à chaud tandis que la partie huileuse se rassemble au fond. Il suffit de décantier la solution alcoolique du rétène et de la laisser cristalliser. On répète 3 à 4 extractions en se servant toujours du même alcool.

On obtient ainsi un produit impur fondant à 85° environ. Après deux cristallisations dans l'alcool, on obtient des cristaux en feuilles nacrées fondant à 98°.

Le rendement est de 3 gr. en rétène pur, soit environ de 5 à 6 % du rendement théorique.

Nous avons répété deux fois cette même préparation en opérant avec la quantité théorique de soufre et chaque fois nous avons obtenu un même rendement médiocre. Ce faible rendement peut être attribué, à notre avis, aux raisons suivantes :

1° La réaction de déshydrogénation a été poussée trop loin et le rétène formé est attaqué par le soufre pour donner des produits sulfurés du rétène et aussi des produits de décomposition de ceux-ci. D'ailleurs nous avons constaté que le rétène chauffé avec du soufre à 170° produit un fort dégagement de H₂S et la masse noircit. D'autre part, Schultze (Loc. cit.) a isolé un sulfure de rétène C¹⁸H¹⁶S cristallisé en feuillets fondant à 225-226°; .

2° Une certaine quantité de colophane se trouve incomplètement déshydrogénée, et il se forme des di, tétra, ou hexahydrorétène, qui sont huileux. (Virtannen. Loc. cit.)

Ces deux causes sont attribuables à la grande viscosité du milieu réactionnel, ce qui provoque une mauvaise répartition du soufre dans la colophane. En effet, la densité du soufre est supérieure à celle de la colophane de sorte que celui-là se trouve toujours au fond du ballon;

3° Il y a formation probable de résines sulfurées stables à la température de distillation, car le distillat rouge huileux obtenu contient du soufre (caractérisé par la réaction du sulfate de Ba).

Pour remédier à ces défauts, nous avons pensé distiller le produit résultant de l'action du soufre, soit avec de la chaux vive, soit avec de la poudre de fer. Ceci a pour but de décomposer les résines sulfurées stables. D'autre part, nous étudions la quantité de soufre nécessaire pour obtenir un rendement optimum en rétène, et nous ajoutons le soufre par petites portions avec une forte agitation du mélange afin de combattre sa mauvaise répartition.

Essai II. — Préparation du rétène à partir du soufre et de la colophane, suivie d'une distillation avec la chaux.

Nous avons employé 75 gr. 5 de colophane, soit un quart de molécule d'acide abiétique (en admettant que la colophane est constituée entièrement par l'acide abiétique) et une quantité de soufre variant de 3 à 5,5 d'atomes pour une molécule d'acide abiétique.

Mode opératoire :

On chauffe la colophane dans un ballon jusqu'à

180° environ et on y ajoute par petites portions la quantité de soufre nécessaire.

On porte peu à peu la température à 200-210°, en agitant constamment. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on élève la température à 250° pendant une demi-heure. Ensuite on distille sous un vide de 50 à 60 mm. le produit obtenu avec 30 gr. de chaux vive en poudre. La majeure partie passe entre 280-300°, sous pression de 50 à 60 mm.

Le distillat est huileux à chaud, se solidifie rapidement par refroidissement, mais garde toujours une odeur désagréable et donne également la réaction du soufre.

Voici les résultats obtenus :

Poids de colophane	Poids de soufre	Nombre d'atomes de soufre pour 1 mol. d'ac. abiétique	Poids de distillat	Poids de rétène pur	Rendement
75,5	24	3	45 gr.	3	5 %
75,5	28	3,5	42 gr.	6,5	11 %
75,5	32	4	42 gr.	8	14 %
75,5	40	5	43 gr.	6	10 %
75,5	44	5,5	35 gr.	4,	8 %

D'après ces chiffres, on remarque que le rendement en rétène est légèrement accru et que le rendement optimum correspond à 3,5-4 atomes de soufre pour une molécule d'acide abiétique.

Essai III. — Préparation du rétène à partir de la colophane et du soufre, suivie d'une distillation avec la poudre de fer.

Nous avons effectué la déshydrogénation à partir

de 100 gr. de colophane (soit un tiers de molécule d'acide abiétique) et une quantité variant de 2 à 5 atomes de soufre pour 1 molécule d'acide abiétique.

Le produit obtenu est distillé avec 20 gr. de fer en poudre sous un vide partiel de 50 à 60 mm. environ. La majeure partie passe entre 280 à 300° On extrait ensuite le rétène par l'alcool à 95°.

Voici les résultats obtenus :

Poids de colophane	Poids de soufre	Nombre d'atomes de soufre pour 1 mol. d'ac abiétique	Poids de distillat	Poids de rétène pur	Rendement
100 gr.	21 gr.	2	80 gr.	0	0
100	32	3	68 gr.	17	21,6 %
100	43	4	70 gr.	14	16,6 %
100	53	5	60 gr.	8	10 %

Remarque :

Dans le cas où l'on utilise 3 à 4 atomes de soufre pour 1 molécule d'acide abiétique, on obtient un distillat jaune pâle qui se solidifie rapidement à froid, Quoique celui-ci possède encore une odeur désagréable, il ne donne presque plus la réaction du soufre et le résidu huileux, après extraction du rétène, n'est coloré que faiblement en rouge. Ce résidu, traité par 5 % de son poids de soufre, puis distillé avec la poudre de fer et extrait à l'alcool, donne encore du rétène.

Conclusions :

L'influence de la poudre de fer comme agent désulfurant est très nette, ce qui accroît le rendement en rétène de 5 % à 21,6 %.

Essai IV. — Préparation du rétène à partir de l'huile de résine et du soufre.

Jusqu'à présent, l'étude des huiles de résine n'a pas donné de résultats sûrs et définitifs. D'après les recherches récentes (33), on admet que l'huile de résine est constituée par un mélange complexe d'hydro-rétènes et que le constituant principal doit être de l'octohydrorétène $C^{18}H^{26}$ dont la formule, d'après Schultze, est la suivante :



L'action du soufre sur l'huile de résine peut être exprimée par la réaction suivante en supposant que cette dernière est composée par l'octohydrorétène :



Pour l'huile de résine commerciale, la purification n'est pas complète; l'huile de résine contient encore une certaine proportion de la colophane entraînée pendant la distillation.

Opération :

Nous avons utilisé l'huile de résine blonde provenant d'une distillerie de Mont-de-Marsan. C'est une huile commerciale qui constitue au moins 50 % du produit de la distillation sèche du brai. Nous opérons sur 100 gr. d'huile de résine avec une quantité va-

riant de 2 à 5 atomes de soufre pour une molécule d'octohydrorétène. La déshydrogénation, la distillation et l'extraction s'effectuant comme nous l'avons indiqué plus haut. Il est à signaler que l'action du soufre sur l'huile de résine ne commence qu'à la température de 170-175° et que la fluidité plus grande de cette dernière facilite beaucoup la réaction.

Nous avons fait deux séries d'expériences sur les produits provenant de l'action du soufre d'une part, par une simple distillation, d'autre part par une distillation avec 20 % de poudre de fer.

Voici les résultats obtenus :

Poids de l'huile de résine	Poids de soufre	Nombre d'atomes de soufre	Poids de distillat		Poids de rétène		Rendement	
			Distillation simple	Distillation avec fer	Distillation simple	Distillation avec fer	Distillation simple	Distillation avec fer
100 gr.	26,5	2	84	73	2	4	2 %	4 %
100 gr.	39,5	3	69	84	12	23	12,5 %	24 %
100 gr.	53	4	66	65	14	26	14,7 %	27 %
100 gr.	66	5	54	Impos. de distil.				

Dans le cas où l'on distille 5 atomes de soufre pour 1 molécule d'octohydrorétène par une simple distillation sans fer, on obtient après l'extraction par l'alcool des cristaux blancs en feuillets très difficiles à purifier. Le point de fusion est d'environ 90°; ce corps ne ressemble pas au rétène; nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de ces cristaux. Il est probable qu'ils sont constitués par un mélange de rétène et de rétène sulfuré.

Conclusions.

D'après les résultats précédents, on remarque que :

- 1° L'influence de la poudre de fer est très nette;
- 2° L'huile de résine donne un meilleur rendement en rétène que la colophane.

Exemple de la préparation du rétène.

Nous avons appliqué la méthode sur une plus grande quantité d'huile de résine et transformé le résidu huileux provenant de l'extraction du rétène de l'opération précédente.

Mode opératoire :

A 800 gr. d'huile de résine blonde (1) chauffés vers 200° dans un ballon de 3 litres, on ajoute peu à peu 370 gr. de soufre (quantité calculée en raison de 3,5 atomes de soufre pour une molécule d'octohydrorétène). Le chauffage dure environ 5 heures; ce n'est qu'à la fin qu'on élève la température à 250°. Lorsque la réaction est terminée, il y a une perte de poids d'environ 24 gr., ce qui correspond à peu près à la perte de poids théorique. Le produit obtenu est rouge noirâtre et se solidifie par refroidissement. Au microscope, on ne constate aucune cristallisation.

Le produit est distillé avec 160 gr. de poudre de fer. La majeure partie passe à 275-295° sous la pression de 80 mm. A la fin de la distillation, la température monte jusqu'à 310°.

On obtient 535 gr. de distillat jaune pâle qui se

(1) A cause de la trop grande quantité de H_2S et de CH_3SH qui se dégage pendant la réaction, il est difficile d'opérer sur une plus grande quantité malgré l'absorption énergique de ces gaz par la soude concentrée,

solidifie par refroidissement et fond vers 70° et qui représente environ 67 % de la quantité initiale d'huile de résine.

Le distillat est traité par 1.500 cm³ d'alcool à 95° bouillant pendant une demi-heure. Par repos on obtient deux couches :

A) La couche supérieure : solution alcoolique de rétène et un peu d'huile;

B) La couche inférieure : solution d'huile de rétène.

En laissant refroidir lentement ces deux couches pendant 12 heures, sans décantation préalable, on a :

a) La couche supérieure : cristaux de rétène assez pur fondant à 95-96° avec l'eau mère saturée de rétène et d'huile;

b) La couche inférieure : un gâteau solide formé par l'huile et le rétène.

Il suffit de verser la couche supérieure sur une essoreuse pour séparer le rétène pur et on se sert de la même eau mère pour la seconde extraction.

Voici le poids de rétène obtenu par extractions successives :

Nombre d'extractions	Poids de rétène	Point de fusion
1	35 gr.	95°
2	35	95
3	25	95
4	20	95
5	15	95
6	14	94
7	14	92
8	12	90
9	12	85
10	10	83
11	10	80
12	8	65

A partir de la douzième extraction, l'alcool n'extrait presque plus de rétène, mais il reste encore une certaine quantité de rétène dans le gâteau solide. Pour le retirer, on essore à fond ce gâteau, et l'on sépare ainsi la majeure partie d'huiles incristallisables, puis on extrait par l'alcool. On obtient encore 38 gr. de rétène fondant à 92°.

En recristallisant les parties fondant au-dessous de 95°, on obtient en total 242 gr. de rétène fondant à 95-96°, ce qui représente un rendement de 32 %.

Le résidu d'extraction du rétène est constitué par une huile très visqueuse colorée en rouge. On le traite par 10 % de son poids de soufre, soit 28 gr. Après la distillation avec la poudre de fer, on obtient 180 gr. de distillat se solidifiant par refroidissement et qui, par extraction à l'alcool, fournit encore 74 gr. de rétène fondant à 95° et environ 100 gr. d'huile susceptible encore de se transformer en rétène.

Le rendement total en rétène est d'environ 41 % du rendement théorique.

Quelques remarques pratiques sur cette préparation.

Pour réussir cette préparation, il est nécessaire de prendre quelques précautions. Nous divisons la préparation en trois phases différentes :

- 1° Déshydrogénation de la colophane ou de l'huile de résine par le soufre;
- 2° Distillation du produit obtenu dans le vide;
- 3° Extraction du rétène forme.

Dans la première phase, on effectue la déshydrogénation dans un ballon muni d'un thermomètre, d'un tube de dégagement et d'un tube de grand diamètre pour l'admission du soufre. Ce ballon a un volume au moins quatre à cinq fois plus grand que celui du produit qu'il contient. La température de la réaction doit être maintenue entre 180° et 210°; ce n'est qu'à la fin qu'on la porte jusqu'à 250°. La durée de la réaction est au moins deux heures. Le gaz d'une odeur repoussante sera absorbé totalement par la soude concentrée.

Dans la deuxième phase, la distillation s'effectue dans un ballon de pyrex muni d'un thermomètre et d'un tube recourbé, d'une capacité double de celle du produit à distiller. Il est préférable de chauffer au bain de sable ou au bain de limaille de fer, de façon à obtenir une température régulière de 350° environ. Le tube recourbé doit avoir un diamètre assez grand, en effet, il arrive souvent que le produit cristallise dans le tube. Il est inutile de se servir d'un réfrigérant; on adapte directement le tube de dégagement sur le ballon à deux tubulures. Pendant la distillation, il se produit une grande abondance de mousse par suite de la viscosité du produit. Pour éviter cet inconvénient, on interpose un robinet à trois voies entre la trompe et le ballon, de manière que lorsque la mousse déborde on puisse abaisser le vide. *On doit conduire la distillation à fond, sans trop pyrogéner le produit, car le rétène passe surtout en fin de distillation;* il n'est pas nécessaire de distiller dans un vide très poussé; en général, un vide de 50 à 60 mm. est suffisant.

Enfin, dans la troisième phase, l'alcool éthylique à 95° est le meilleur solvant pour extraire le rétène.

Il dissout facilement le rétène et peu d'huile à chaud; par refroidissement, l'huile se solidifie au fond, tandis que la solution alcoolique laisse déposer presque quantitativement le rétène au bout de 24 heures. On répète l'extraction jusqu'à ce que l'huile ne contienne plus de rétène, en utilisant toujours le même alcool. Les autres solvants organiques, comme la benzine, l'éther de pétrole, l'acide acétique, etc., ont des inconvénients de dissoudre l'huile en même temps que le rétène.

Nous avons essayé d'extraire le rétène formé dans le produit de déshydrogénation, c'est-à-dire de supprimer la distillation dans le vide. Nous n'avons obtenu qu'une petite quantité de rétène très impur.

IDENTIFICATION DU RETENE OBTENU.

Le rétène que nous avons obtenu par l'action du soufre, soit sur la colophane, soit sur l'huile de résine, est cristallisé en feuilles nacrées, brillantes, et fondant à 98-98°5.

1° *Point de fusion.* — Pour comparer le point de fusion du rétène, préparé par l'action du soufre; avec celui du rétène, de source naturelle (provenant de bois fossiles), nous avons mélangé les deux rétènes de sources différentes, en quantités égales, dans l'alcool. Nous avons constaté que le point de fusion du mélange n'a pas changé.

2° *Picrate.* — S'obtient par l'action directe de l'acide picrique sur le rétène, en milieu alcoolique (ou dans d'autres solvants convenables). On dissout une partie de rétène dans l'alcool et on y ajoute une

solution alcoolique saturée de trois parties d'acide picrique. On porte le mélange à l'ébullition pendant 2 à 3 minutes. Par refroidissement, le picrate de rétène se sépare en aiguilles jaunes-orangé, fusibles à 124-125°. Mais si on le cristallise une seconde fois dans l'alcool ou dans l'éther de pétrole, il fond à 126°5. Cristallisé dans l'éther sulfurique, il fond à 127°.

D'après Fritzsche et Ekstrand (loc. cit.), le picrate de rétène obtenu, à partir de rétène de goudron de bois, fond à 123-124°. Tandis que, d'après Vesterberg et Schultze (loc. cit.) le picrate de rétène obtenu à partir de rétène par l'action du soufre sur l'acide abiétique ou sur l'huile de résine fond à 127°. Nous avons préparé du picrate de rétène à partir du rétène naturel et nous avons trouvé que son point de fusion est de 126°5-127°, lorsqu'on le purifie une seconde fois en dissolvant dans l'alcol à 96°. Il est à remarquer que le picrate de rétène se décompose lentement par l'eau froide et rapidement par l'eau chaude. Il est également décomposé par l'alcool dilué, d'où la nécessité d'employer l'alcool concentré pour sa préparation.

3° *Rétène-Quinone*. — Oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, le rétène que nous avons préparé donne le rétène-quinone correspondant; il est cristallisé en prismes de couleur rouge-orangé. Son point de fusion est 193° sans purification, mais si on le cristallise dans le chloroforme, il fond à 197°. Le rétène-quinone correspondant au rétène naturel, fond à 197-197°5.

Conclusions. — Il est donc établi, avec certitude,

que la nature chimique des deux rétènes, de sources différentes, est la même.

Remarque.

Nous signalons, en passant, l'échec de la déshydrogénation catalytique de l'huile de résine blonde et verte. En effet, nous avons étudié :

1° La déshydrogénation catalytique en présence de nickel réduit, en chauffant l'huile de résine avec 5 % de formiate de nickel pur, à différentes températures (de 250 à 350°). Nous n'avons pas observé de dégagement d'hydrogène. Mais il se produit un cracking et le produit obtenu possède une odeur de pétrole.

2° La déshydrogénation catalytique en présence de cuivre métallique (nous avons employé une toile de cuivre) chauffé dans un bloc catalytique. Nous avons constaté que l'huile de résine s'épaississait et que, lorsqu'on effectuait la déshydrogénation à 450°, il se formait une très petite quantité de cristaux en feuillets brillants, ressemblant beaucoup au rétène. La trop faible quantité obtenu ne nous a pas permis l'identification.

TROISIEME PARTIE

ÉTUDE DE DÉRIVÉS DU RÉTÈNE

1. — NITRATION DU RETENE.

D'après Ekstrand (loc. cit.), le rétène est facilement soluble dans l'acide nitrique fumant ou dans le mélange sulfonitrique, en donnant une solution rouge qui, par addition d'eau, laisse précipiter un produit jaune floconneux. Ce produit en solution alcoolique ou acétique, ne laisse par évaporation du solvant que des corps résineux.

De même Bamberger et Hooker (loc. cit.), en chauffant le rétène avec l'acide nitrique ordinaire $d = 1,1$, n'ont pas pu obtenir de dérivés nitrés définis, mais ils ont remarqué qu'il se formait, à côté des produits résineux, une petite quantité d'un acide donnant des sels définis. Récemment, un brevet (34) signale la préparation de dérivés nitrés du rétène. Il consiste à traiter le rétène ou l'huile de résine (à point d'ébullition élevé) et en particulier le suif de goudron, par l'acide nitrique de densité 1,43 avec

ou sans acide sulfurique fumant. Ainsi, le dinitrorétène s'obtient en traitant le rétène ou le suif de goudron par l'acide nitrique fumant à 15°; il se présente sous forme d'un précipité floconneux de couleur jaune citron, soluble dans les solvants organiques. Par réduction, il donne l'amine correspondante qui par diazotation et copulation conduit aux matières colorantes azoïques.

Nous avons repris l'étude de la nitration du rétène en employant les méthodes de nitration déjà appliquées avec succès pour le phénanthrène (35); nous avons étudié, en opérant avec des quantités d'acide nitrique variables :

1° Action de l'acide nitrique seul sur le rétène pulvérisé très finement avec du sable.

2° La nitration en milieu acétique, à froid et à chaud (avec addition ou non d'anhydride acétique), par acide nitrique ordinaire ou fumant.

3° La nitration en présence de sulfure de carbone par l'acide sulfonitrique à froid (au-dessous de 0°).

4° La nitration par action des vapeurs nitreuses provenant de l'acide nitrique sur As_2O_3 . Dans tous les cas, nous n'avons pu obtenir de produits définis, mais toujours une résine jaune donnant la réaction de l'azote (détectée par transformation en bleu de prusse). Cette résine est soluble dans les solvants organiques habituels. Seulement dans la nitration en milieu acétique par action de l'acide nitrique ordinaire, de densité 1,1, il se forme une très faible quantité de petits cristaux rouges prismatiques très peu solubles dans l'acide acétique à froid, dont l'identité par son point de fusion (F. 193°-194°) avec

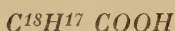
le rétène-quinone, laisse peu de doutes (d'ailleurs une oxydation semblable se produit également dans la nitration de l'anthracène et on obtient toujours une petite quantité d'anthraquinone).

Nous avons remarqué que, suivant la quantité de l'acide nitrique mis en œuvre, on obtient des produits d'aspect différent. Ainsi le produit correspondant à la mononitration est visqueux, rouge jaune; celui correspondant à la dinitration est plus solide et ceux correspondant à une nitration plus poussée sont des poudres jaunes qui ramollissent entre 50° et 80°.

Par réduction soit en milieu acétique, avec la poudre de zinc, soit en milieu alcoolique avec le sulfure de sodium, aucun des produits précédents ne donnent de corps cristallisables mais on observe seulement un changement de coloration du rouge jaune au brun noir.

Par suite de l'état résineux des corps obtenus, nous n'avons pas pu déterminer leur nature chimique. En tout cas, le rétène se comporte tout à fait différemment du phénanthrène vis-à-vis de l'acide nitrique. En effet, le rétène possède, d'une part, deux chaînes latérales, l'une méthyl, l'autre isopropyl, et, d'autre part, deux hydrogènes en position 9 et 10, très mobiles, qui sont tous facilement oxydables par l'action de l'acide nitrique. Ceci explique l'insuccès dans la préparation des dérivés nitrés du rétène.

II. — ACIDE RETENE CARBONIQUE.



Par réaction du phosgène sur le rétène, en présence de chlorure d'aluminium anhydre, Liebermann et Zsuffra (36) ont obtenu un corps fondant à 122° qu'ils pensent être de l'acide rétène carbonique.

Nous nous sommes demandés si, en effectuant la déshydrogénation à basse température de l'acide abiétique, ou de la colophane, en conservant la fonction acide, on ne peut arriver à un corps intermédiaire qui serait l'acide rétène-carbonique et si, en poussant la déshydrogénation plus loin, on n'arrive pas au rétène suivant la réaction ci-dessous :



(acide abiétique).

C'est dans le but d'isoler ce corps intermédiaire que nous avons essayé la déshydrogénation à basse température (inférieure à 200°) de l'acide abiétique et de la colophane avec une quantité de soufre théorique soit par distillation sèche, soit par distillation en présence d'aniline ou de pétrole à point d'ébullition inférieur à 200° (ces corps ayant pour but de favoriser la réaction).

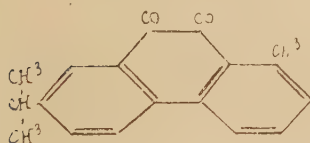
Lorsque la réaction est terminée, on élimine le solvant par distillation dans le vide et le résidu est soumis à l'extraction par la soude diluée aqueuse. On obtient ainsi :

1° Une faible partie soluble dans la soude qui, par précipitation chlorydrique et dissolution dans l'alcool, ne conduit qu'à un corps résineux qui contient encore du soufre.

2° Une partie non acide (qui constitue la presque totalité du produit) qui est un produit sulfuré. Etant donné l'état résineux de ce corps, nous n'avons pu préciser sa nature chimique.

III. — OXYDATION DU RETENE.

Rétène-quinone



Le produit résultant de l'oxydation du rétène par le bichromate de K, en milieu acide, a été découvert par Wahlforss (loc. cit.), qui le dénomma « Dioxyrétistène » et qui lui attribua la formule $C^{16}H^{14}O^2$. Ce n'est qu'après les travaux de Bamberger et Hooker que l'on détermina que le dioxyrétistène n'était autre chose que le rétène-quinone correspondant à la formule $C^{18}H^{16}O^2$.

Préparation. — En principe, on oxyde le rétène par l'acide chromique, suivant la réaction d'oxydation ci-dessous :



A 20 gr. de rétène dissous dans 60 cm³ d'acide acétique glacial à chaud, dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant ascendant, on ajoute lentement en agitant constamment, une solution froide de 36 gr. d'acide chromique pur dissous dans 150 cm³ d'acide acétique (il est bon de dissoudre d'abord l'acide chromique dans quelques cm³ d'eau). La réaction marche tranquillement avec un faible dégagement de CO². Si on n'opère pas à la concentration indiquée plus haut, l'action est généralement si violente que toute la masse déborde du ballon.

On chauffe le contenu pendant 3 heures au bain-marie. La réaction est terminée lorsque la solution devient verte et le dégagement gazeux cesse. Par refroidissement, la plus grande partie du rétène quinone cristallise au fond du ballon en prismes de couleur rouge-orangée : ces cristaux ont un aspect brillant et métallique. On les sépare par essorage et on les lave à l'alcool à 80 % jusqu'à ce que ce dernier prenne une couleur jaune-orangée (3 à 4 lavages à 25 cc. d'alcool sont suffisants).

Le rétène-quinone ainsi obtenu, après séchage, est assez pur et son point de fusion est de 192-193°. Le rendement en rétène-quinone pur est de 55 % environ.

On le purifie en dissolvant dans le chloroforme jusqu'à ce que son point de fusion atteigne 197-198°.

Réaction caractéristique. — Une solution alcoolique contenant des traces de rétène-quinone, additionnée de quelques gouttes d'alcali, prend une coloration rouge-Bordeaux qui disparaît par agitation à l'air. La coloration apparaît de nouveau par chauffage.

DERIVES DU RETENE-QUINONE.

Nous avons étudié la sulfonation, la nitration du rétène-quinone et quelques produits de condensation.

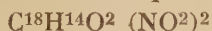
a) Sulfonation du rétène-quinone.

L'acide sulfurique à 66° Bé dissout le rétène-quinone à froid. Par addition d'eau dans sa solution sulfurique on précipite tout le rétène-quinone. Le même résultat est obtenu si on abandonne à elle-même sa solution sulfurique pendant plusieurs jours. Si l'on porte la solution sulfurique de rétène-quinone à 80-90°, on constate que la solution vire au brun noir et, si l'on maintient cette température pendant une heure, le rétène-quinone est transformé en une poudre noire insoluble dans l'eau, les alcalis et les solvants organiques.

L'acide sulfurique de concentration plus forte (nous avons pris SO^4H^2 100 % et fumant à 20 % SO^3) agit de la même façon que l'acide sulfurique à 66° Bé.

b) Nitration du rétène-quinone.

Dinitro-rétène-quinone.



Le dinitro-rétène-quinone a été signalé dans un brevet allemand (D.R.P. 315.623) comme un corps soluble dans l'alcool en donnant une coloration verte à froid et rouge à chaud. Sa solution alcoolique de-

vient rouge par addition d'alcali. A côté de ces données, on n'a pas indiqué les caractéristiques de ce corps.

Au cours de la recherche de nitration du rétène-quinone, nous avons obtenu un dinitro-rétène-quinone cristallisé. Après plusieurs essais, le rendement optimum a été obtenu dans les conditions suivantes :

Dans un ballon de 300 cm³ on dissout à chaud 5 gr. de rétène-quinone dans 35 cm³ d'acide acétique cristallisable et 35 cm³ d'anhydride acétique, puis on verse peu à peu en agitant, à la température de 35 à 40°, une solution froide de 5 cm³ d'acide nitrique fumant ($d=1,5$) dissous dans 15 cm³ d'anhydride acétique. Le mélange s'échauffe un peu mais il ne dégage pas de vapeurs nitreuses. Puis on élève la température à 60-70° en agitant constamment. Dès qu'il commence à se dégager des vapeurs nitreuses, on refroidit légèrement. Le chauffage dure environ 10 minutes. (Il faut éviter un chauffage trop prolongé qui résinifierait le produit.)

La fin de réaction est indiquée lorsqu'une goutte de liquide prélevée dans le mélange ne donne plus de cristallisation de rétène-quinone, mais au contraire une cristallisation de dinitro-rétène-quinone par un examen microscopique (le rétène-quinone cristallise en prismes tandis que le dinitro-rétène-quinone cristallise en feuilles carrées de couleur jaune d'or).

Par refroidissement du mélange, le dinitro-rétène-quinone cristallise au bout de quelques heures en petites feuilles brillantes. On essore et on obtient déjà un produit fondant à 222-223°. Après lavage à l'acide acétique et recristallisation dans 60 cm³ d'acide acétique, on obtient finalement un produit

fondant à 229-230° (le rendement est de 40 % environ).

L'eau mère de nitration, par addition d'eau, donne un précipité jaune qui, après dissolution dans l'acide acétique abandonné, par évaporation du solvant, des cristaux en forme de houppe de couleur jaune-orangé (point de fusion environ 189-190°, très voisin du point de fusion du rétène-quinone). C'est probablement le rétène-quinone non transformé, mélangé avec un peu d'impuretés.

Le dinitro-rétène-quinone pur, fond à 229-230°; il est peu soluble dans l'alcool dont la couleur de la solution est jaune; il est plus soluble dans l'acide acétique, la benzine, l'éther, etc. Il donne la réaction caractéristique du rétène-quinone (par addition de quelques gouttes d'alcali dans une solution alcoolique de dinitro-rétène-quinone, il apparaît une couleur rouge foncé par chauffage). Il est sensible à la au rouge au bout de 5 à 6 jours sous l'action de la lumière.

Dosage d'azote :

0,3484 gr. de substance donne 24 cm³ 5 t = 18 p.763^{m/m}

0,2364 gr. de substance donne 15 cm³ 2 t = 17 p.764^{m/m}

Trouvé Calculé pour C¹⁸H¹⁴O² (NO²)².

N % (8,15 7,9 %

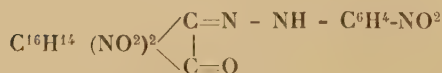
(7,5

C'est donc un dinitro-rétène-quinone.

Nous avons essayé de faire une nitration plus poussée en chauffant le mélange de nitration à une température plus élevée; nous avons constaté que le rétène-quinone se résinifiait. Par contre, si on laisse pendant 24 heures le mélange de nitration à la température ordinaire, le rétène-quinone reste inattaqué.

Par réduction du dinitro-rétène-quinone, au moyen de sulfure alcalin en solution alcoolique, ou la poudre de Zn en milieu acétique, nous n'avons pu isoler l'amine cristallisée.

Para-nitrophénylhydrazone de dinitrorétène quinone.



A 1 gr. 5 de dinitro-rétène-quinone dissous à chaud dans 35 cm³ d'acide acétique, on ajoute une solution acétique de 0 gr. 7 de paranitrophényl-hydrazine. Le mélange vire au rouge foncé. On continue à chauffer au bain-marie pendant 2 heures. Le rendement est quantitatif.

La paranitrophénylhydrazone du dinitrorétène-quinone se présente en petites aiguilles rouge foncé fusibles vers 295° avec décomposition. Il est très peu soluble dans l'alcool, l'acide acétique, même à chaud, mais il est plus soluble dans la benzine.

Dosage de N :

0,2154 gr. de substance donne 28 cm³ 2 (t=23°; p=762 mm).

Trouvé	Calculé
N=14,8 %.	14,3 %.

c) **Condensation du rétène-quinone.**

Le rétène-quinone, possédant une fonction ortho-quinonique CO-CO, permet d'obtenir une série de produits de condensation. Nous connaissons :

le rétène-quinone mono-imide $C^{16}H^{16} \begin{array}{c} \diagup CO \\ | \\ \diagdown C=NH \end{array}$

le rétène-quinone monoxime $C^{16}H^{16} \begin{array}{c} \diagup CO \\ | \\ \diagdown C=NOH \end{array}$

le rétène-quinone
monophényl-hydrazone $C^{16}H^{16} \begin{array}{c} \diagup CO \\ | \\ \diagdown C=N-NH-C^6H^5 \end{array}$

et le rétène-quinoxaline $C^{16}H^{16} \begin{array}{c} \diagup C=N \\ | \\ \diagdown C=N \end{array} C^6H^4$

(Bamberger et Hooker).

En condensant la paranitrophenylhydrazine, avec le rétène-quinone, nous avons obtenu une monoparanitrophenylhydrazone :



Mode opératoire. — A 2 gr. de rétène-quinone dissous dans 25 cm³ d'acide acétique bouillant, on ajoute une solution de 1 gr. 3 de paranitrophenylhydrazine dissous dans 15 cm³ d'acide acétique. Il se produit à chaud une séparation de cristaux de paranitrophenylhydrazone rouge. On continue à chauffer au bain-marie pendant deux heures. Après refroidissement, on essore, on obtient des cristaux prismatiques brillants de couleur rouge garance fondant à 210°-211°. Recristallisé deux fois dans l'acide acétique, le produit a un point de fusion fixe de 222°-223°. Ce corps est peu soluble dans l'alcool même à chaud, plus soluble dans l'acide acétique à chaud. Le rendement est quantitatif.

Dosage de N :

0 gr. 2146 de substance donne 20 cm³ 6 de N à t=20°; p=763 mm.

Azote trouvé

Calculé

N % = 11

10,5 %.

ce qui démontre que l'on a affaire à une monohydrazone.

Nous avons essayé de préparer une diparanitro-phénylhydrazone en utilisant un grand excès de paranitrophenylhydrazine et en chauffant plus longtemps au bain-marie. Nous avons obtenu toujours une monohydrazone. Nous avons également examiné le cas de la condensation avec la phenylhydrazine, nous avons constaté que quelle que soit la quantité de phénylhydrazine ajoutée, nous ne pouvons pas substituer le second atome d'oxygène-quinonique.

Jusqu'à présent, la substitution des deux oxygènes quinoniques du rétène-quinone par deux groupements divalents n'est pas réalisée, sauf dans le cas particulier de la quinoxaline.

Nous avons condensé le para-phénylène-diamine avec la rétène-quinone en milieu acétique; le produit résultant est une poudre bleu-violet. L'ortho-amino-phénol se condense également avec le rétène-quinone en milieu acétique, en donnant une poudre rouge brique qui, sous l'action des acides forts, se colore en vert foncé.

CONCLUSIONS GENERALES.

D'après les recherches que nous venons d'exposer, nous pouvons résumer les résultats suivants :

1° Jusqu'à la température de 160°, le soufre se fixe sur la colophane pour donner des dérivés sulfurés. Le résultat de cette fixation est en fonction de la température, de la durée de chauffage, et de la quantité de soufre mise en œuvre.

Le produit final est constitué par un mélange de colophanes sulfurées mal définies.

2° Au-dessus de la température de 160°, les composés sulfurés obtenus sont instables et se décomposent pour donner principalement du rétène, H^2S et du mercaptan. Il se produit la même réaction lorsqu'on chauffe le soufre avec de l'huile de résine.

3° Nous avons démontré, contrairement aux doutes que formulait M. Morris (loc. cit.), que la déshydrogénation de la colophane par l'action du soufre seul, fournissait du rétène avec un rendement d'environ 5 à 6 % par une simple distillation, et 21 % par une distillation avec la poudre de fer.

4° Le rendement en rétène, à partir de la colophane ou de l'huile de résine, est fortement accru lorsqu'on distille le produit donné par l'action du soufre avec de la poudre de fer.

5° Nous avons constaté que la quantité de soufre employé influence beaucoup le rendement en rétène. Le rendement optimum s'obtient avec une quantité variant de 3 à 4 atomes de soufre pour une molécule d'acide abiétique ou pour une molécule d'octo-hydro-rétène.

6° Nous avons donné un exemple de la préparation du rétène au laboratoire, à partir de l'huile de résine. Nous arrivons après une première opération, à un rendement qui atteint 32 %, et, après une deuxième opération, à un rendement total dépassant 40 %. Il est donc, par notre méthode, très facile de préparer une grande quantité de ce corps.

7° Nous avons démontré que les rétènes obtenus à partir, soit de la colophane, soit de l'huile de résine, soit des souches de pins, sont identiques.

8° Le fort pourcentage en rétène obtenu à partir de produits de valeur relativement faible (il suffit de rappeler que la colophane coûte actuellement 2 francs le kilo et l'huile de résine 6 à 7 francs le kilo, tandis que le rétène atteint 1.500 francs le kilo) permettra, nous l'espérons, l'emploi du rétène dans les industries qui, jusqu'alors, ne s'étaient pas adressé à lui à cause de son prix trop élevé. Nous pensons en particulier que l'industrie des matières colorantes pourra en tirer le plus grand profit.

9° Quelle que soit la méthode employée pour la nitration du rétène, nous n'avons pas pu obtenir de dérivés nitrés définis du rétène.

10° Par sulfonation, le rétène-quinone ne donne pas de dérivés sulfoniques.

11° A côté des dérivés du rétène et de ceux du rétène-quinone, connus et résumés dans notre exposé, nous avons pu préparer, pour la première fois, la dinitro-rétène-quinone, sa para-nitro-phényl-hydrazone et la para-nitro-phényl-hydrazone du rétène-quinone.

BIBLIOGRAPHIE

1. Fritzsche. Journal für prakt. chem. t. 75 p. 281 (1837).
2. Fehling. Annal. d. Chem., t. 106, p. 388 (1858).
3. Fritzsche. Annal. d. Chem., t. 109, p. 250 (1859).
4. Fritzsche. Journ. f. prakt. Chem., t. 82, p. 321; Jahresber., p. 475 (1860).
5. Renard. Moniteur scientifique, p. 91 (1895).
6. Ekstrand. Annal. d. Chem., t. 185, p. 75 (1878).
7. Tschirch et Koritschoner, Arch. d. Pharm., t. 240, p. 571.
8. Tschirch et Studer. Arch. d. Pharm., t. 241, p. 534 (1903).
9. Easterfield et Bagley. J. of chemical society, t. 85, p. 1247.
10. Morris. Proceeding, t. 70, p. 102 (1889).
11. Vesterberg. Berichte, t. 36, p. 4200 (1903); P. Levy, Zeitsch. f. anorg. chem., t. 81, p. 145.
- 11 bis. O. Diels et A. Karstens. Berichte, t. 60, p. 2323-2325. (Nov. 1927.)
12. Kelbe. Berichte, t. 11, p. 2174 (1878).
13. Akt. f. chem. Ind. (Rheinau) D. R. P., n° 43802 (1887).
14. Schultze. Annal. d. chem., t. 359, p. 131 (1908).
15. Berthelot. Bull. Soc. Chem., t. 12, p. 413.
16. Bamberger et Hooker. Ann. d. chem., t. 229, p. 105.
17. Wahlfross. Jahresber f. chem., p. 501 (1869); Zeitschr. f. chem., p. 73 (1869).
18. Fortner. Monatshefte f. chem., t. 25, p. 443 (1904).
19. P. Lux. Monatshefte f. chem., t. 29, p. 763 (1908); Berichte, t. 43, p. 688.
20. Bucher. Journ. Americ. chem. Soc., t. 32, p. 374 (1910); Central-blatt, p. 1530 (1910).

21. Chilesotti, *Gazzetta chimica italiana*, t. 30, I, p. 159.
22. Pochetti. *R. A. L.* (5), 18, II, p. 360.
23. Berthelot. *Vieille. Annales de Chimie* (6), t. 10, p. 447; t. 13, p. 298.
24. Stohmann. *Pharm. chem.*, t. 6, p. 339.
25. Virtanen. *Berichte*, t. 53, p. 1880 (1920).
26. Bamberger et Lodter. *Berichte*, t. 20, p. 3076 (1887).
27. Liebermann et Spiegel. *Berichte*, t. 22, p. 780 (1889);
Bamberger et Strasser. *Berichte*, t. 22, p. 3365.
28. *Berichte*, t. 22, p. 496, 635 et 3369.
29. Morgenstern. *Bull. soc. chimiq.*, t. 10, p. 582 (1911).
30. Meyer et Steiner. *Berichte*, t. 46, p. 813 (1913).
31. Hugo Ditz. *Chem. Zeit.*, t. 31, p. 445 (1907).
32. *Act. Ges. f. chem. Ind. D. R. P.* 26746.
33. Renard. *Monit. Scient.*, p. 748 (1888); *Tschirch et Studer. Moniteur scientifique*, t. 18, p. 590 (1904);
Esterfield et Bagley. Monit. sc., t. 20, p. 357 (1906);
Bruhn, Chem. Zeit. p. 1105 (1900);
Schultze. Monit. scient., t. 24, p. 261 (1910).
34. Arnot. *D. R. P.*, 315623 (1918).
35. J. Schmidt. *Berichte*, t. 33, p. 3251 (1900); t. 34, p. 1461 et p. 3531 (1901); t. 35, p. 3117 et p. 3129 (1902); t. 36, p. 2511 (1903).
G.-A. Schmidt. *Berichte*, t. 12, p. 1154.
36. Liebermann et Zsuffa. *Berichte*, t. 44, p. 857.



Vu :	Vu :
<i>Le Doyen,</i>	<i>Le Président de la Thèse,</i>
P. COUSIN.	RICHARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Bordeaux, le 22 octobre 1928.

Lc Recteur de l'Académie,

DUMAS.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

Partie Bibliographique.

Origine du rétène	15
Méthode de préparation	16
Constitution du rétène	21
Propriétés physiques	28
Propriétés chimiques	29
Applications	32

DEUXIÈME PARTIE

Etude de la préparation du rétène à partir de la colophane et de l'huile de résine.

Action du soufre sur la colophane	33
Fixation du soufre sur la colophane	34
Déshydrogénation de la colophane par le soufre...	38
Préparation du rétène à partir du soufre et de la colophane	39
Préparation du rétène à partir du soufre et de la colophane, suivie d'une distillation en pré- sence de chaux	41
Préparation du rétène à partir de la colophane et du soufre, suivie d'une distillation en pré- sence de poudre de fer	42
Préparation du rétène à partir de l'huile de résine et de soufre	44
Exemple de la préparation du rétène	46
Quelques remarques pratiques sur cette préparation.	48

Identification du rétène obtenu	50
---------------------------------------	----

TROISIÈME PARTIE

Etude de dérivés du rétène.

Nitration du rétène	53
Acide rétène carbonique	56
Oxydation du rétène	57
Sulfonation du rétène-quinone	59
Nitration du rétène-quinone	59
Condensation du rétène-quinone	62

QUATRIÈME PARTIE

Conclusions générales	65
Bibliographie	67





